

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001200010
PUBLICATION DATE : 24-07-01

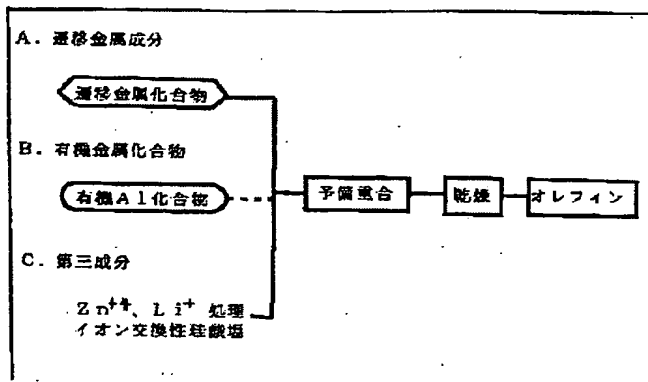
APPLICATION DATE : 17-01-00
APPLICATION NUMBER : 2000007389

APPLICANT : JAPAN POLYCHEM CORP;

INVENTOR : UCHINO HIDEFUMI;

INT.CL. : C08F 4/618 C08F 10/00

TITLE : POLYOLEFIN POLYMERIZATION
CATALYST AND ITS PREPARATION
METHOD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polyolefin polymerization catalyst which forms a little amount of a by-product upon prepolymerization, has good powder properties, and besides, high activity.

SOLUTION: The olefin polymerization catalyst is used by contacting catalyst components for the olefin polymerization of the following components [A] and [B] with an olefin, prepolymerizing the olefin and then drying the resulting products. The component [A] is an ion exchangeable phyllosilicate wherein a cation of Zn or Li is put in the system and chemical by treated. The component [B] is a transition metal compound of the periodic table groups 3-12.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-200010

(P2001-200010A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 4/618
10/00

C 0 8 F 4/618
10/00

4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-7389(P2000-7389)

(22) 出願日 平成12年1月17日 (2000.1.17)

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 発明者 中野 博之

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

(72) 発明者 田谷野 孝夫

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

(72) 発明者 内野 英史

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン重合用触媒およびその製造方法

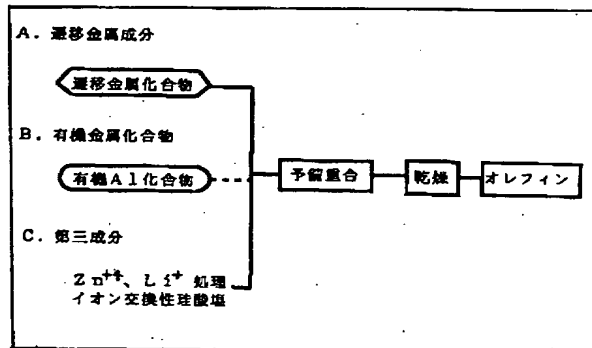
(57) 【要約】

【課題】 予備重合時の副生成物量が少なく、粉体性状が良好であり、さらに高活性であるポリオレフィン重合触媒の提供

【解決手段】 下記成分〔A〕と成分〔B〕とを含有するオレフィン重合用触媒成分を、オレフィンと接触せしめて予備重合し、その後乾燥してなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

成分〔A〕: ZnまたはLiの陽イオンを系内に存在させて化学処理したイオン交換性層状珪酸塩、

成分〔B〕: 周期律表第3～12族の遷移金属化合物、



【特許請求の範囲】

【請求項1】下記成分〔A〕と成分〔B〕とを含有するオレフィン重合用触媒成分を、オレフィンと接触せしめて予備重合し、その後乾燥してなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

成分〔A〕：ZnまたはLiの陽イオンを系内に存在させて化学処理したイオン交換性層状珪酸塩、

成分〔B〕：周期律表第3～12族の遷移金属化合物、

【請求項2】成分〔A〕と成分〔B〕、並びに成分

〔C〕有機アルミニウム化合物を成分として含有するオレフィン重合用触媒成分を、オレフィンと接触せしめて予備重合し、その後乾燥してなる請求項1記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項3】成分〔A〕が、ZnまたはLiの陽イオンをイオン交換性層状珪酸塩1g当たり0.001mol以上存在させて化学処理したイオン交換性層状珪酸塩、である請求項1又は2に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項4】イオン交換性層状珪酸塩がモンモリロナイトである請求項1～3いずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項5】予備重合に使用されるオレフィンが、炭素数3以上のオレフィンである請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項6】下記成分〔A〕と成分〔B〕とを含有するオレフィン重合用触媒成分を、オレフィンと接触せしめて予備重合し、その後乾燥することを特徴とするオレフィン重合用触媒の製造方法。

成分〔A〕：ZnまたはLiの陽イオンを系内に存在させて化学処理したイオン交換性層状珪酸塩、

成分〔B〕：周期律表第3～12族の遷移金属化合物、

【請求項7】成分〔A〕と成分〔B〕、並びに成分

〔C〕有機アルミニウム化合物を成分として含有するオレフィン重合用触媒成分を、オレフィンと接触せしめて予備重合し、その後乾燥する請求項6記載のオレフィン重合用触媒の製造方法

【請求項8】成分〔A〕として、ZnまたはLiの陽イオンをイオン交換性層状珪酸塩1g当たり0.001mol以上存在させて化学処理したイオン交換性層状珪酸塩を用いる請求項6または7記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。

【請求項9】化学処理に使用される処理剤として、酸類を用いる請求項6～8いずれかに記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。

【請求項10】イオン交換性層状珪酸塩として、モンモリロナイトを用いる請求項6～9いずれかに記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。

【請求項11】予備重合に使用されるオレフィンとして、炭素数3以上のオレフィンを用いる請求項6～10いずれかに記載のオレフィン重合用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒の触媒成分として好適な化学処理を行ったイオン交換性層状珪酸塩を用いたオレフィン重合用触媒、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】イオン交換性層状珪酸塩は、油脂などの脱色剤や増量剤のほか、触媒としても広く利用されている。特に、酸化触媒、水素化触媒、アルキル化触媒をはじめとする種々の化学反応やオレフィン重合用の触媒成分、触媒担体等として工業的に使用されている。

【0003】特に、遷移金属化合物と、イオン交換性層状珪酸塩とを成分として含む触媒の存在下に、オレフィンを重合してオレフィン重合体を製造することは公知である（特開平5-295022、特開平5-301917）。また酸処理もしくは塩類処理を行ったイオン交換性層状珪酸塩を成分として含むオレフィン重合触媒も知られている（特開平7-228621、特開平7-309906、特開平7-309907、特開平7-228621、特開平8-127613、特開平10-168109）。さらに酸および塩類の共存の下で処理を行ったイオン交換性層状珪酸塩を成分として含むオレフィン重合触媒も知られている（特開平10-168110）。

【0004】しかし、これらの方法においては、予備重合を行った場合に生じる副生成物の量が多く触媒製造コストが高くなる。また予備重合時の副生成物には揮発性の低い成分が含まれることが多く、触媒の乾燥工程においてこれらを除去することが困難である。また、これら副生成物は常温、常圧では液体であるため、乾燥触媒中に残存すると乾燥触媒の粉体性状を悪化させる。このように従来の技術では粉体性状の良好な乾燥触媒を得ることが困難であるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、予備重合時の副生成物量が少なく、粉体性状が良好であり、さらに高活性であるポリオレフィン重合触媒及びその製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような現状に鑑み鋭意検討した結果、本発明に到達したもので、本発明は、オレフィン触媒成分であるイオン交換性層状珪酸塩の化学処理において、特定の性質を持つ陽イオンを共存させることにより、予備重合時の副生成物が少なく乾燥して取り扱った場合の触媒性状が良好でありまた高活性である触媒を与えることを見いだしたことにより到達したものである。すなわち、本発明は、下記成分〔A〕と成分〔B〕とを含有するオレフィン重合用触媒成分を、オレフィンと接触せしめて予備重合し、その後乾燥してなることを特徴とするオレフィン重合用触媒

を提供するものである。

成分[A]: ZnまたはLiの陽イオンを系内に存在させて化学処理したイオン交換性層状珪酸塩、

成分[B]: 周期律表第3～12族の遷移金属化合物、
【0007】また、本発明は、下記成分[A]と成分[B]とを含有するオレフィン重合用触媒成分を、オレフィンと接触せしめて予備重合し、その後乾燥することとを特徴とするオレフィン重合用触媒の製造方法を提供するものである。

成分[A]: ZnまたはLiの陽イオンを系内に存在させて化学処理したイオン交換性層状珪酸塩、

成分[B]: 周期律表第3～12族の遷移金属化合物、さらにまた、本発明は、成分[A]がZnまたはLiの陽イオンをイオン交換性層状珪酸塩1g当たり0.001mol以上存在させて化学処理したイオン交換性層状珪酸塩である上記のオレフィン重合用触媒及びその製造方法を提供する。

【0008】また本発明は、イオン交換性層状珪酸塩がモンモリロナイトである上記に記載のオレフィン重合触媒及びその製造方法を提供する。また本発明は、予備重合時に使用するモノマーが炭素数3以上のオレフィンである上記のオレフィン重合用触媒およびその製造方法を提供する。さらに本発明は、化学処理に使用される処理剤が酸類である上記のオレフィン重合用触媒の製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で使用されるイオン交換性層状珪酸塩は、イオン交換性層状珪酸塩を化学処理する工程に付したものである。ここで、イオン交換性層状珪酸塩の化学処理とは、イオン交換性層状珪酸塩をある種の処理剤と接触させて化学反応を起こさせることにより、原料のイオン交換性層状珪酸塩と比較してポリオレフィン製造用の触媒成分として好ましい性質を持つ珪酸塩を製造することをいう。なお、本発明の方法により処理されて得られる珪酸塩としては、原料のイオン交換性層状珪酸塩と同様にイオン交換性を有する層状の珪酸塩のみならず、該処理を加えることによって物理的、化学的な性質が変化してイオン交換性や層構造を有しなくなった珪酸塩も含まれる。

【0010】(1)イオン交換性層状珪酸塩

本発明で用いられるイオン交換性層状珪酸塩は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる珪酸塩化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。大部分のイオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、これら、イオン交換性層状珪酸塩は特に、天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。

【0011】イオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、例えば、白水春雄著「粘土鉱物学」朝倉書店(19

95年)等に記載される公知の層状珪酸塩であり、1:1型構造や2:1型構造をもつものが挙げられる。1:1構造とは前記「粘土鉱物学」等に記載されているような1層の四面体シートと1層の八面体シートが組合わさっている1:1層構造の積み重なりを基本とする構造を示し、2:1型構造とは2層の四面体シートが1層の八面体シートを挟み込んでいる2:1層構造の積み重なりを基本とする構造を示す。

【0012】1:1層が主要な構成層であるイオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、メタハロイサイト、ハロイサイト等のカオリン族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族等が挙げられる。2:1層が主要な構成層であるイオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト等のスメクタイト族、バーミキュライト等のバーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。これらの中では、主成分が2:1型構造を有するイオン交換性層状珪酸塩であることを特徴とするものが好ましい。より好ましくは、主成分がスメクタイト族であるものであり、さらに好ましくは、主成分がモンモリロナイトであるものである。

【0013】層間カチオン(イオン交換性層状珪酸塩の層間に含有される陽イオン)の種類としては特に限定されないが、主成分として、リチウム、ナトリウム等の周期表1族のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等の周期表2族のアルカリ土類金属、あるいは鉄、コバルト、銅、ニッケル、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、イリジウム、白金、金等の遷移金属などが、工業原料として比較的容易に入手可能である点で好ましい。

【0014】前記イオン交換性層状珪酸塩は乾燥状態で用いてもよく、液体にスラリー化した状態で用いてもよい。また、イオン交換性層状珪酸塩の形状については特に制限はなく、天然に産出する形状、人工的に合成した時点の形状でもよいし、また粉碎、造粒、分級などの操作によって形状を加工したイオン交換性層状珪酸塩を用いてもよい。このうち造粒されたイオン交換性層状珪酸塩を用いると該イオン交換性層状珪酸塩を触媒成分として用いた場合に良好なポリマー粒子性状を与えるため特に好ましい。

【0015】造粒、粉碎、分級などのイオン交換性層状珪酸塩の形状の加工は化学処理の前に行ってもよい(すなわち、あらかじめ形状を加工したイオン交換性層状珪酸塩に上記化学処理を行ってもよい)し、化学処理を行った

後に形状を加工してもよい。ここで用いられる造粒法は例えば攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、ブリケットティング、コンパクション、押出造粒法、流動層造粒法、乳化造粒法、液中造粒法、圧縮成型造粒法等が挙げられるが特に限定されない。造粒法として好ましくは、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、流動造粒法が挙げられ、特に好ましくは攪拌造粒法、噴霧造粒法が挙げられる。

【0016】なお、噴霧造粒を行う場合、原料スラリーの分散媒として水あるいはメタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の有機溶媒を用いる。好ましくは水を分散媒として用いる。球状粒子が得られる噴霧造粒の原料スラリー液の成分[A]の濃度は0.1~70wt%、好ましくは1~50wt%、特に好ましくは5~30wt%である。球状粒子が得られる噴霧造粒の熱風の入口の温度は、分散媒により異なるが、水を例にとると80~260℃、好ましくは100~220℃で行う。

【0017】また、造粒の際に有機物、無機溶媒、無機塩、各種バインダーを用いてもよい。用いられるバインダーとしては例えば砂糖、デキストロース、コーンシロップ、ゼラチン、グルー、カルボキシメチルセルロース類、ポリビニルアルコール、水ガラス、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、アルコール類、グリコール、澱粉、カゼイン、ラテックス、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、タール、ピッチ、アルミナゾル、シリカゲル、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等が挙げられる。

【0018】上記のように得られた球状粒子は、重合工程での破砕や微粉の抑制をするためには0.2MPa以上の圧縮破壊強度を有することが好ましい。このような粒子強度の場合には、特に予備重合を行う場合に、粒子性状改良効果が有効に発揮される。また、造粒されたイオン交換性層状珪酸塩の粒径は、0.1~1000 μ 、好ましくは1~500 μ の範囲である。粉砕法についても特に制限はなく、乾式粉砕、湿式粉砕のいずれでもよい。

【0019】(2)イオン交換性層状珪酸塩の化学処理時に存在させる陽イオン

本発明においてはイオン交換性層状珪酸塩の化学処理の際にZnまたはLiの陽イオンを化学処理系内に存在させる。存在させる陽イオンの量については特に制限はないが、好ましくはイオン交換性層状珪酸塩1g当たり0.001mol以上存在させて化学処理することが好ましい。この陽イオンはZnまたはLiを単独で用いてもよいし両者を組み合わせて用いてもよい。組み合わせる場合存在させる量はZn、Liそれぞれの合計がイオン交換性層状珪酸塩1gあたり0.001mol以上であることが好ましい。

【0020】この陽イオンを存在させる方法として特に制限はないが、例えばイオン交換性層状珪酸塩の処理の系内にこの陽イオンと陰イオンから構成される塩類や、この陽イオンの水酸化物であるアルカリ類を存在させる方法、反応によりこのような陽イオンを生成する物質を存在させ化学処理の系内で陽イオンを発生させる方法などが例示される。また処理剤自身やイオン交換性層状珪酸塩自身がこれら陽イオンを含むものであってもよい。

【0021】(3)処理剤

本発明のイオン交換性層状珪酸塩の化学処理とはイオン交換性層状珪酸塩と処理剤とを接触させ処理を行うことである。処理剤としては、酸類、塩類、アルカリ類、酸化剤、還元剤、あるいはイオン交換性層状珪酸塩の層間にインターカレーションしうる化合物(ゲスト化合物)などが挙げられる。インターカレーションとは、層状物質の層間に別の物質を導入することをいう。

【0022】化学処理による共通の影響として層間陽イオンの交換を行うことが挙げられるが、それ以外に各種化学処理は次のような種々の効果がある。例えば、酸類による酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のAl、Fe、Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。

【0023】アルカリ類によるアルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。またインターカレーションや塩類処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることもできる。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。

【0024】以下に、ZnまたはLiの陽イオンを含む処理剤、あるいはこれらと共に使用される処理剤の具体例を示す。なお、本発明では、以下の酸類、塩類、アルカリ類、酸化剤、還元剤、及びイオン交換性層状珪酸塩の層間にインターカレーションし得る化合物からなる群から選ばれる2種以上を組み合わせたものを処理剤として用いてもよい。また、これら酸類、塩類、アルカリ類、酸化剤、還元剤、およびイオン交換性層状珪酸塩の層間にインターカレーションし得る化合物は、それぞれが2種以上の組み合わせであってもよい。

【0025】(a)酸類

酸処理は表面の不純物を除く、あるいは層間陽イオンの交換を行うほか、結晶構造のAl、Fe、Mg等の陽イオンの一部または全部を溶出させることができる。酸処理で用いられる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸、安息香酸、ステアリン酸、プロピオン酸、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、などが挙げられる。

【0026】(b)塩類

塩類としては、有機陽イオン、無機陽イオン、金属イオンからなる群から選ばれる陽イオンと、有機陰イオン、無機陰イオン、ハロゲン化物イオンからなる群から選ばれる陰イオンとから構成される塩類が例示される。例えば、周期律表1~14族から選択される少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の陰イオンとから構成される化合物が好ましい例として挙げられる。

【0027】このような塩類の具体例としては、 LiCl 、 LiBr 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$ 、 $\text{Li}(\text{ClO}_4)$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiNO_3 、 $\text{Li}(\text{OOCCH}_3)$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ 、 NaCl 、 NaBr 、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$ 、 $\text{Na}(\text{ClO}_4)$ 、 $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 NaNO_3 、 $\text{Na}(\text{OOCCH}_3)$ 、 $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ 、 KCl 、 KBr 、 K_2SO_4 、 $\text{K}_3(\text{PO}_4)$ 、 $\text{K}(\text{ClO}_4)$ 、 $\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 KNO_3 、 $\text{K}(\text{OOCCH}_3)$ 、 $\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ 、 CaCl_2 、 CaSO_4 、 CaC_2O_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Sc}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ScF_3 、 ScCl_3 、 ScBr_3 、 ScI_3 、 $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ 、 YPO_4 、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 YF_3 、 YCl_3 、 $\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 LaPO_4 、 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LaF_3 、 LaCl_3 、 LaBr_3 、 LaI_3 、

【0028】 $\text{Sm}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 SmPO_4 、 $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 SmF_3 、 SmCl_3 、 SmBr_3 、 SmI_3 、 $\text{Yb}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 YbF_3 、 YbCl_3 、 $\text{Ti}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 TiF_4 、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 、 $\text{Zr}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、 ZrF_4 、 ZrCl_4 、 ZrBr_4 、 ZrI_4 、 ZrOCl_2 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{SO}_4)$ 、 $\text{Hf}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 、 HfOCl_2 、 HfF_4 、 HfCl_4 、 HfBr_4 、 HfI_4 、 $\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 VOSO_4 、 VOCl_3 、 VCl_3 、 VCl_4 、 VBr_3 、 $\text{Nb}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_5$ 、 $\text{Nb}_2(\text{CO}_3)_5$ 、 $\text{Nb}(\text{NO}_3)_5$ 、 $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$ 、 ZrF_5 、 ZrCl_5 、 NbBr_5 、 NbI_5 、 $\text{Ta}(\text{OOCCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}_2(\text{CO}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{NO}_3)_5$ 、 $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ 、 TaF_5 、 TaCl_5 、

TaBr_5 、 TaI_5 、

【0029】 $\text{Cr}(\text{OOCCH}_3)_2\text{OH}$ 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 、 CrPO_4 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CrO_2Cl_3 、 CrF_3 、 CrCl_3 、 CrBr_3 、 CrI_3 、 MoOCl_4 、 MoCl_3 、 MoCl_4 、 MoCl_5 、 MoF_6 、 MoI_2 、 WCl_4 、 WCl_6 、 WF_6 、 WBr_5 、 $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnO 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 、 $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 FeCO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、 FePO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 FeCl_3 、 MnBr_3 、 FeI_3 、 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoC_2O_4 、 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CoSO_4 、 CoF_2 、 CoCl_2 、 CoBr_2 、 CoI_2 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiC_2O_4 、 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 、 NiSO_4 、 NiCl_2 、 NiBr_2 、

【0030】 $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 PbCO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 PbSO_4 、 PbHPO_4 、 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 、 PbF_2 、 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 、 CuCl_2 、 CuBr_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuC_2O_4 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 ZnCO_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 ZnSO_4 、 ZnF_2 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 $\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CdSO_4 、 CdF_2 、 CdCl_2 、 CdBr_2 、 CdI_2 、 AlF_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlPO_4 、 GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 、 $\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 、 SnF_4 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 SnI_4 等が挙げられる。

【0031】また有機陽イオンの例としてはトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、N、N-ジメチルオクタデシルアンモニウム、オクタドデシルアンモニウム、N、Nジメチルアニリニウム、N、Nジエチルアニリニウム、N、N-2,4,5-ペンタメチルアニリニウム、N、N-ジメチル-p-n-ブチルアニリニウム、N、N-ジメチル-p-トリメチルシリルアニリニウム、N、N-ジメチル-1-ナフチルアニリニウム、N、N、2-トリメチルアニリニウム、2,6ジメチルアニリニウムなどのアンモニウムイオン、ピリジニウム、2,6ジメチルピリジニ

ウム、キノリニウム、N-メチルピペリジニウム、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニウム等の含窒素芳香族化合物陽イオン、トリフェニルホスホニウム、トリ(オートル)ホスホニウム、トリ(ポートル)ホスホニウム、トリ(メシチル)ホスホニウム、等の含リン化合物陽イオン、ジメチルオキソニウム、ジエチルオキソニウム、ジフェニルオキソニウム、フラニウム、オキソラニウム等のオキソニウムイオンなどの陽イオンを例示することもできる。

【0032】また陰イオンの例としては、上に例示した陰イオン以外にも、例えばヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオロボレート、テトラフェニルボレートなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0033】またこれらの塩類は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。さらに酸類、アルカリ類、酸化剤、還元剤、イオン交換性層状珪酸塩の層間にインターカレーションする化合物等と組み合わせて用いてもよい。これらの組み合わせは処理開始時に添加する処理剤について組み合わせて用いてもよいし、処理の途中で添加する処理剤について組み合わせて用いてもよい。

【0034】(c) アルカリ類

アルカリ処理で用いられる処理剤としては、LiOH、NaOH、KOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、Ba(OH)₂などが例示される。

【0035】(d) 酸化剤

酸化剤としては、HMnO₄、NaMnO₄、KMnO₄などの過マンガン酸類、HNO₃、N₂O₄、N₂O₅、N₂O、Cu(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂、AgNO₃、KNO₃、NH₄NO₃などの硝酸化合物、F₂、Cl₂、Br₂、I₂などのハロゲン、H₂O₂、Na₂O₂、BaO₂、(C₆H₅CO)₂O₂、K₂S₂O₈、K₂SO₅、HCO₃H、CH₃CO₃H、C₆H₅CO₃H、C₆H₄(COOH)CO₃H、CF₃CO₃H、などの過酸化物、KIO、KClO、KBrO、KClO₃、KBrO₃、KIO₃、HIO₄、Na₃H₂I₆、KIO₄、などの酸素酸類、CeO₂、Ag₂O、CuO、HgO、PbO₂、Bi₂O₃、OsO₄、RuO₄、SeO₂、MnO₂、As₂O₅などの酸化物、酸素、オゾン、などの酸素類、熱濃硫酸、発煙硫酸と濃硝酸の混合物、ニトロベンゼン、ヨードソ化合物などが挙げられる。

【0036】(e) 還元剤

還元剤としては、H₂、HI、H₂S、LiAlH₄、NaBH₄などの水素化合物、SO₂、Na₂S、などのイオウ化合物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、3~10族遷移金属などの金属またはその合金、Fe(II)、Sn(II)、Ti(II)、Cr(II)などの低原子価状態にある金属の塩類、CO、などが例示される。

【0037】(f) イオン交換性層状珪酸塩の層間にインターカレーションし得る化合物

インターカレーションに用いられるゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄等の陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃ [Rはアルキル基、アリール基など]等の金属アルコラート、[Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OCOCH₃)₆]⁺等の金属水酸化物イオン、エチレングリコール、グリセロール、尿素、ヒドラジン等の有機化合物、アルキルアンモニウムイオン等の有機陽イオンなどが挙げられる。これらの化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄等の金属アルコラート等を加水分解して得た重合物、SiO₂等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーの例としては、上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。ゲスト化合物の使用法としては、そのまま用いてもよいし、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後用いてもよい。また、単独で用いても、上記固体の2種以上を混合して用いてもよい。

【0038】上述した各種処理剤は、適当な溶剤に溶解させて処理剤溶液として用いてもよいし、処理剤自身を溶媒として用いてもよい。使用できる溶剤としては、水、アルコール類、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、エステル類、エーテル類、ケトン類、アルデヒド類、フラン類、アミン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、二硫化炭素、ニトロベンゼン、ピリジン類やこれらのハロゲン化物などが挙げられる。また、処理剤溶液中の処理剤濃度は0.1~100重量%程度が好ましく、より好ましくは5~50重量%程度である。処理剤濃度がこの範囲内であれば処理に要する時間が短くなり効率的に生産が可能になるという利点がある。

【0039】(4) 化学処理工程

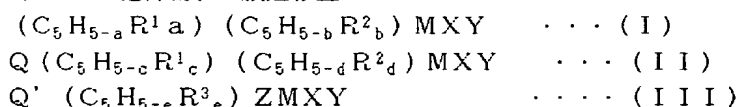
処理条件は特に制限されないが、通常、処理温度は室温~処理剤溶液の沸点、処理時間は5分~24時間の条件を選択し、イオン交換性層状珪酸塩を構成している物質の少なくとも一部が除去または交換される条件で行うことが好ましい。また、化学処理工程におけるイオン交換性層状珪酸塩と処理剤との比率は特に限定されないが、好ましくはイオン交換性層状珪酸塩[g]:処理剤[mol]=1:0.001~1:0.1程度である。

【0040】上記化学処理を実施した後に過剰の処理剤および処理により溶出したイオンの除去をすることが可能であり、好ましい。この際、一般的には、水や有機溶媒などの液体を使用する。脱水後は乾燥を行うが、一般的には、乾燥温度は100℃~800℃で実施可能であり、構造破壊を生じるような高温条件(加熱時間にもよるが例えば800℃以上)は好ましくない。

【0041】本発明の方法で処理された珪酸塩は、構造破壊されなくとも乾燥温度により特性が変化するため、用途に応じて乾燥温度を変えることが好ましく、可能である。乾燥時間は、通常1分～24時間、好ましくは5分～4時間であり、雰囲気は乾燥空気、乾燥窒素、乾燥アルゴン、または減圧下であることが好ましい。乾燥方法に関しては特に限定されず各種方法で実施可能である。

【0042】(5) 化学的に処理した珪酸塩
本発明の方法により化学処理されて得られる珪酸塩には、原料のイオン交換性層状珪酸塩と同様にイオン交換性を有する層状の珪酸塩、及び、該処理を加えることによって物理的、化学的な性質が変化し、イオン交換性や層構造がなくなった珪酸塩が含まれる。

【0043】(6) オレフィン重合用触媒
本発明による化学処理された珪酸塩は、3～10族の遷移金属化合物、例えば3～10族の遷移金属ハロゲン化合物、4～6族遷移金属のメタロセン化合物、4族遷移金



【0047】ここで、Qは二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を、Q'は共役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を、Mは周期律表4～6族遷移金属を、XおよびYは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基、炭素数1～20のリン含有炭化水素基または炭素数1～20の珪素含有炭化水素基を、Zは酸素、イオウ、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～40の珪素含有炭化水素基、炭素数1～40の窒素含有炭化水素基または炭素数1～40のリン含有炭化水素基を示す。Mは4～6族遷移金属を示し、特にTi、Zr、Hf等の4属遷移金属が好ましい。

【0048】R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個のR¹、2個のR²または2個のR³がそれぞれ結合してC₄～C₁₀環を形成していてもよい。a、b、c、dおよびeは、それぞれ0≤a≤5、0≤b≤5、0≤c≤4、0≤d≤4、0≤e≤4を満足する整数である。）

【0049】2個の共役五員環配位子の間を架橋する結合性基Qおよび共役五員環配位子とZ基とを架橋する結合性基Q'は、具体的には下記のようなものが挙げられる。メチレン基、エチレン基のようなアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、フェニルメチリデン基、ジフェニルメチリデン基のような

属のビスアミドまたはビスアルコキシド化合物あるいは10族遷移金属のビスイミド化合物との組み合わせにより、良好な性能を示すオレフィン重合用触媒成分となる。

【0044】例えばメタロセン化合物との組み合わせによれば、下記成分[A]および成分[B]、並びに必要なに応じて成分[C]からなるオレフィン重合用触媒における該成分[A]として用いることができる。

成分[A]：化学処理されたイオン交換性層状珪酸塩
成分[B]：共役五員環配位子を有する4～6族遷移金属化合物

成分[C]：有機アルミニウム化合物

【0045】(a) 成分[B] 周期律表第3～12族の遷移金属化合物

本発明で用いられる成分[B]は、下記一般式(I)、(II)、または(III)で表される化合物である。

【0046】

アルキリデン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジプロピルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルエチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、メチルーメープチルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基のような珪素含有架橋基、ゲルマニウム含有架橋基、アルキルフォスフィン、アミン等である。これらのうち、アルキレン基、アルキリデン基および珪素含有架橋基が特に好ましく用いられる。

【0050】(b) 成分[C] 有機アルミニウム化合物
上記成分[C]として用いられる有機アルミニウム化合物としては、一般式、(A₁R_nX_{3-n})_mで表される化合物が挙げられる。ここで、式中のRは炭素数1～20のアルキル基を表し、Xはハロゲン、水素、アルコキシ基、又はアミノ基を表し、nは1～3の、mは1～2の整数を各々表す。かかる有機アルミニウム化合物は、単独であるいは複数種を組み合わせる使用することができる。

【0051】前記有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、m=1、n=3のトリアル

キルアルミニウム及びアルキルアルミニウムヒドリドである。さらに好ましくは、Rが炭素数1～8であるトリアルキルアルミニウムである。

【0052】(c) 触媒の調製、予備重合

本発明のオレフィン重合用触媒は、上記成分[A]、成分[B]、及び必要に応じて用いられる成分[C]を重合槽内であるいは重合槽外で接触させオレフィンの存在下で予備重合を行ったものである。オレフィンとは炭素間二重結合を少なくとも1個含む炭化水素をいい、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチルブテン-1、スチレン、ジビニルベンゼン等が例示されるが特に種類に制限はなく、これらと他のオレフィンとの混合物を用いてもよい。好ましくは炭素数3以上のオレフィンがよい。

【0053】前記成分[A]、成分[B]、及び成分[C]の使用量は任意であるが、成分[B]中の遷移金属と成分[C]中のアルミニウムとの比が、成分[A]1gあたり、0.1～1000(μmol):0～10000(μmol)となるように接触させることが好ましい。前記成分[A]、成分[B]、及び成分[C]を接触させる順番は任意でありこれらのうち2つの成分を接触させた後に残りの1成分を接触させてもよいし、3つの成分を同時に接触させてもよい。これらの接触において接触を充分に行うため溶媒を用いてもよい。溶媒としては脂肪族飽和炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族不飽和炭化水素やこれらのハロゲン化物、また予備重合モノマーなどが例示される。

【0054】(d) 触媒の乾燥

本発明のオレフィン重合用触媒は予備重合後に乾燥することを特徴とするものである。乾燥方法には特に制限は無いが、減圧乾燥や加熱乾燥、乾燥ガスを流通させることによる乾燥などが例示され、これらの方法を単独で用いてもよいし2つ以上の方法を組み合わせて用いてもよい。乾燥工程において触媒を攪拌、振動、流動させてもよいし静置させてもよい。

【0055】(e) 重合

前記成分[A]、成分[B]、及び必要に応じて用いられる成分[C]からなる重合触媒を用いて実施する重合は、オレフィン単独あるいは該オレフィンと他のモノマーとを混合接触させることにより行われる。共重合の場合、反応系中の各モノマーの量比は経時的に一定である必要はなく、各モノマーを一定の混合比で供給することも便利であるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させることも可能である。また、共重合反応比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加することもできる。

【0056】重合しうるオレフィンとしては炭素数2～20程度のものが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、等が挙げられる。共重合の場合、用いられるモノマーの

種類は、前記オレフィンとして挙げられるもののなかから、主成分となるもの以外のオレフィンを選択して用いることができる。

【0057】重合様式は、触媒成分と各モノマーが効率よく接触するならば、あらゆる様式を採用しうる。具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として用いるスラリー法、溶液重合法あるいは実質的に液体溶媒を用いず各モノマーをガス状に保つ気相法などが採用できる。また、連続重合、回分式重合、又は予備重合を行う方法も適用される。

【0058】スラリー重合の場合は、重合溶媒として、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族又は芳香族炭化水素の単独又は混合物が用いられる。重合温度は0℃～150℃であり、また分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。重合圧力は0～2000kg/cm²G、好ましくは0～60kg/cm²Gが適当である。

【0059】

【実施例】次に実施例によって本発明を具体的に説明するが本発明はその要旨を逸脱しない限りこれらの実施例によって制約をうけるものではない。なお本実施例におけるそれぞれの測定法は次の通りである。

MFR: JIS-K-6758によるメルトインデックス

流れ性: 長さ2cmで直径がそれぞれ異なるステンレス管を溶接したいくつかの金属ロートに、触媒50gを入れて落下させ、振動を与えずとも触媒全量がステンレス管を通過したもののうち最小のステンレス管径(単位: mm)を流れ性の値とした。

【0060】実施例1

(1-1) イオン交換性層状珪酸塩の化学処理
セパラブルフラスコ中で硫酸リチウム1水和物(211g)に、蒸留水640gを加えて溶液とした後、96%硫酸(108g)を加えその後水沢化学社製ベンクレイSL(平均粒径27 μm 、100g)を30℃で加えた。このスラリーを1.2℃/分で1時間かけて100℃まで升温し、100℃で120分反応させた。この反応スラリーを1時間で室温まで冷却し、蒸留水でpH3まで洗浄した。得られた固体を窒素気流下130℃で2日間予備乾燥後53 μm 以上の粗大粒子を除去しさらに200℃で2時間減圧乾燥することにより、化学処理スメクタイト63.9gを得た。この化学処理スメクタイトの組成はAl: 8.13wt%、Si: 35.3wt%、Mg: 1.46wt%、Fe: 2.27wt%、Li: 0.21wt%、Na<0.2wt%であり、Al/Si=0.240[mol/mol]であった。

【0061】(1-2) 予備重合(以下の操作はすべて乾燥窒素雰囲気下で行った)

3つ口フラスコ(容積1L)中に上で得られた化学処理

スメクタイト20gを入れヘプタン(183mL)を加えてスラリーとし、これにトリエチルアルミニウム(10mmol:濃度68mg/mL)のヘプタン溶液を16.8mL)を加えて1時間攪拌後、ヘプタンで洗浄(洗浄倍率:1:100)し、全容量を200mLとなるようにヘプタンを加えた。このスラリーを1Lオートクレープに導入した。

【0062】また別のフラスコ(容積200mL)中で、トルエンにジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド(218mg;0.3mmol)を加えてスラリーとした後、トリイソブチルアルミニウム(3mmol:濃度110mg/mL)のヘプタン溶液を4.26mL)を加えて10分室温で攪拌し反応させることにより均一な溶液とした。この溶液を、上記のトリエチルアルミと反応させた化学処理スメクタイトが入った1Lオートクレープに導入した。このオートクレープにヘプタン212mLを追加した。オートクレープ中40℃でこのスラリーを30分攪拌した。

【0063】その後オートクレープにプロピレンを20g/hの速度でフィードし2時間40℃を保ちつつ予備重合を行った。その後、プロピレンフィードを止めて内部温度40℃に保持したままさらに2時間残重合を行った。得られた触媒スラリーの上澄みをデカンテーションで除去し、残った部分に失活防止剤としてトリイソブチルアルミニウム(12mmol:濃度140mg/mL)のヘプタン溶液を17mL)を加えて10分攪拌した。この固体を40℃で3時間減圧乾燥することにより乾燥予備重合触媒60.0gを得た。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は2.00であった。この触媒の嵩密度(触媒BD)は、0.42g/cc、流れ性は10φであった。

【0064】(1-3)予備重合の副生成物の分析
この予備重合における反応溶媒中の副生成物をGC-MSで分析し、C₄-アルキルベンゼン(ベンゼンの側鎖として炭素数4の飽和炭化水素が結合しているアルキルベンゼン)、C₅-アルキルベンゼン(ベンゼンの側鎖として飽和炭化水素が結合しておりその炭素数が5であるアルキルベンゼン)、C₇-アルキルベンゼン(ベンゼンの側鎖として飽和炭化水素が結合しておりその炭素数が7であるアルキルベンゼン)、C₁₀-アルキルベンゼン(ベンゼンの側鎖として飽和炭化水素が結合しておりその炭素数が10であるアルキルベンゼン)が生成していることを確認した。その中で最も量が多いC₄-アルキルベンゼン量をガスクロマトグラムで定量した。生成したC₄-アルキルベンゼンには3つの異性体が存在したが、その一つであるp-シメンで作成した検量線を全ての異性体に対して用いた。その結果、C₄-アルキルベンゼン生成量はすべての異性体を合計しても252mgしか生成しておらず、予備重合における副生成物は

少なかった。

【0065】(1-4)エチレン-プロピレン共重合
3Lオートクレープにトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(140mg/mL)2.86mLを加え、液体プロピレン750g、エチレン15g、水素34mL(標準状態での体積)を導入した後、70℃まで昇温した。その後、上記予備重合触媒の予備重合ポリマーを除いた重量で15mgを高圧アルゴンで重合槽に圧送し、70℃で1時間重合した。得られたポリマーのエチレン含量は1.8wt%、MFRは4.0dg/分であった。この触媒の、予備重合ポリマーを除いた重量当たりの活性は14900(gポリマー/g触媒)であり高活性であった。

【0066】実施例2

(2-1)イオン交換性層状珪酸塩の化学処理

硫酸リチウムの代わりに硫酸亜鉛7水和物(474g)を、蒸留水640gの代わりに蒸留水521gを用いた以外は、実施例1-1と同様の操作を行い化学処理スメクタイト75.0gを得た。この化学処理スメクタイトの組成はAl:7.51wt%、Si:34.6wt%、Mg:1.32wt%、Fe:2.13wt%、Zn:1.3wt%、Na<0.2wt%であり、Al/Si=0.226[mol/mol]であった。

(2-2)予備重合

上記化学処理で得られた化学処理スメクタイトを用いた以外は実施例1-2と同様に予備重合を行い、乾燥予備重合触媒54.6gを得た。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は1.73であった。この触媒の嵩密度は、0.45g/cc、流れ性は16φであった。

(2-3)予備重合の副生成物の分析

この予備重合における反応溶媒中の副生成物を実施例1-3と同様の方法で分析した。その結果C₄-アルキルベンゼン生成量はすべての異性体を合計しても263mgしか生成しておらず、予備重合における副生成物は少なかった。

(2-4)エチレン-プロピレン共重合

実施例1-4と同様の方法でエチレン-プロピレン共重合を行った。得られたポリマーのエチレン含量は1.7wt%、MFRは4.1dg/分であった。この触媒の、予備重合ポリマーを除いた重量当たりの活性は17700(gポリマー/g触媒)であり高活性であった。

【0067】比較例1

(比1-1)イオン交換性層状珪酸塩の化学処理

硫酸リチウムの代わりに硫酸マグネシウム7水和物(133g)を、蒸留水640gの代わりに蒸留水660gを用いた以外は、実施例1-1と同様の操作を行い化学処理スメクタイト74.9gを得た。この化学処理スメクタイトの組成はAl:7.20wt%、Si:34.2wt%、Mg:1.60wt%、Fe:2.10wt%

%, Na<0.2wt%であり、Al/Si=0.219 [mol/mol]であった。

(比1-2) 予備重合

上記化学処理で得られた化学処理スメクタイト20gを用いた以外は実施例1-2と同様に予備重合を行い、乾燥予備重合触媒31.4gを得た。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は0.57であった。この触媒の嵩密度は、0.39g/cc、流れ性は測定不能(20φ以上)であった。

(比1-3) 予備重合の副生成物の分析

この予備重合における反応溶媒中の副生成物を実施例1-3と同様の方法で分析した。その結果C₄-アルキルベンゼン生成量はすべての異性体を合計して8.6gも生成しており、予備重合における副生成物が多かった。

(比1-4) エチレン-プロピレン共重合

実施例1-4と同様の方法でエチレン-プロピレン共重合を行った。得られたポリマーのエチレン含量は1.7wt%、MFRは6.6dg/分であった。この触媒の、予備重合ポリマーを除いた重量当たりの活性は10700(gポリマー/g触媒)であった。

【0068】比較例2

(比2-1) イオン交換性層状珪酸塩の化学処理

セパラブルフラスコ中で蒸留水1130gに96%硫酸(750g)を加えその後水沢化学社製ベンクレイSL(平均粒径27μm、300g)を30℃で加えた。このスラリーを1.0℃/分で1時間かけて90℃まで昇温し、90℃で300分反応させた。この反応スラリーを1時間で室温まで冷却し、蒸留水でpH3まで洗浄した。得られた固体を窒素気流下130℃で2日間予備乾燥後53μm以上の粗大粒子を除去しさらに200℃で2時間減圧乾燥することにより、化学処理スメクタイト208.3gを得た。この化学処理スメクタイトの組成はAl:5.00wt%、Si:37.7wt%、Mg:0.80wt%、Fe:1.60wt%、Na<0.2wt%であり、Al/Si=0.138[mol/mol]であった。

(比2-2) 予備重合

上記化学処理で得られた化学処理スメクタイト20gを用いた以外は実施例1-2と同様に予備重合を行い、乾燥予備重合触媒48.6gを得た。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は1.43であった。この触媒の嵩密度は、0.27g/cc、流れ性は20φであった。

(比2-3) 予備重合の副生成物の分析

この予備重合における反応溶媒中の副生成物を実施例1-3と同様の方法で分析した。その結果C₄-アルキルベンゼン生成量はすべての異性体を合計して1.3gも生成しており、予備重合における副生成物が多かった。

(比2-4) エチレン-プロピレン共重合

実施例1-4と同様の方法でエチレン-プロピレン共重

合を行った。得られたポリマーのエチレン含量は1.9wt%、MFRは2.5dg/分であった。この触媒の、予備重合ポリマーを除いた重量当たりの活性は12600(gポリマー/g触媒)であった。

【0069】実施例3

(3-1) イオン交換性層状珪酸塩の化学処理

セバラブルフラスコ中で硫酸亜鉛7水和物(464g)に、蒸留水330gを加えて溶液とした後、96%硫酸(330g)を加えその後水沢化学社製ベンクレイSL(100g)を30℃で加えた。このスラリーを1.0℃/分で1時間かけて90℃まで昇温し、90℃で120分反応させた。この反応スラリーを1時間で室温まで冷却し、蒸留水でpH3まで洗浄した。得られた固体を窒素気流下130℃で2日間予備乾燥後、53μm以上の粗大粒子を除去しさらに200℃で2時間減圧乾燥することにより、化学処理スメクタイト50.1gを得た。この化学処理スメクタイトの組成はAl:3.43wt%、Si:40.9wt%、Mg:0.96wt%、Fe:0.49wt%、Na<0.2wt%であり、Al/Si=0.087[mol/mol]であった。

(3-2) 予備重合(以下の操作はすべて乾燥窒素雰囲気で行った)

3つ口フラスコ(容積1L)中に上で得られた化学処理スメクタイト20gを入れヘプタン(183mL)を加えてスラリーとし、これにトリエチルアルミニウム(10mmol:濃度68mg/mLのヘプタン溶液を16.8mL)を加えて1時間攪拌後、ヘプタンで1/100まで洗浄し、全容量を200mLとなるようにヘプタンを加えた。また別のフラスコ(容積200mL)中で、トルエンを3wt%含有するヘプタン(87mL)に(ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド(0.3mmol)を加えてスラリーとした後、トリイソブチルアルミニウム(3mmol:濃度140mg/mLのヘプタン溶液を4.26mL)を加えて60分室温で攪拌し反応させることにより均一な溶液とした。この溶液を、上記の(トリエチルアルミと反応させた化学処理スメクタイトが入った)3Lフラスコに加えて、室温で60分攪拌した。その後ヘプタンを213mL追加し、このスラリーを1Lオートクレーブに導入した。

【0070】オートクレーブの内部温度を40℃にしたのちプロピレンを20g/hの速度でフィードし2時間40℃を保ちつつ予備重合を行った。その後、プロピレンフィードを止めて内部温度を50℃にしさらに2時間残重合を行った。得られた触媒スラリーの上澄みをデカンテーションで除去し、残った部分に失活防止剤としてトリイソブチルアルミニウム(12mmol:濃度140mg/mLのヘプタン溶液を17mL)を加えて10

分攪拌した。この固体を3時間減圧乾燥することにより乾燥予備重合触媒65.4gを得た。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は2.18であった。この触媒の嵩密度は、0.45g/cc、流れ性は8φであった。

(3-3) 予備重合の副生成物の分析

この予備重合における反応溶媒中の副生成物を実施例1-3と同様の方法で分析した。その結果C4-アルキルベンゼン生成量はすべての異性体を合計して9mgしか生成しておらず、予備重合における副生成物が少なかった。

(3-4) エチレン-プロピレン共重合

実施例1-4と同様の方法でエチレン-プロピレン共重合を行った。得られたポリマーのエチレン含量は1.8wt%、MFRは3.7dg/分であった。この触媒の、予備重合ポリマーを除いた重量当たりの活性は10600(gポリマー/g触媒)であった。

【0071】実施例4

(4-1) イオン交換性層状珪酸塩の化学処理

硫酸リチウムの代わりに硫酸亜鉛7水和物(159g)を、蒸留水640gの代わりに蒸留水521gを用いた以外は、実施例1-1と同様の操作を行い化学処理スメクタイト63.5を得た。この化学処理スメクタイトの組成はAl:7.13wt%、Si:35.3wt%、Mg:1.19wt%、Fe:1.84wt%、Zn:0.92wt%、Na<0.2wt%であり、Al/Si=0.210[mol/mol]であった。

(4-2) 予備重合

上記化学処理で得られた化学処理スメクタイトを用いた以外は実施例3-2と同様に予備重合を行い、乾燥予備重合触媒58.8gを得た。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は1.94であった。この触媒の嵩密度は、0.49g/cc、流れ性は8φであった。

(4-3) 予備重合の副生成物の分析

この予備重合における反応溶媒中の副生成物を実施例1-3と同様の方法で分析した。その結果C4-アルキルベンゼン生成量はすべての異性体を合計しても9mgしか生成しておらず、予備重合における副生成物は少なかった。

(4-4) エチレン-プロピレン共重合

実施例1-4と同様の方法でエチレン-プロピレン共重合を行った。得られたポリマーのエチレン含量は1.7wt%、MFRは3.9dg/分であった。この触媒の、予備重合ポリマーを除いた重量当たりの活性は17500(gポリマー/g触媒)であった。

【0072】比較例3

(比3-1) イオン交換性層状珪酸塩の化学処理

90℃での処理時間を390分とした以外は、比較例2-1と同様の操作を行い化学処理スメクタイト132.7gを得た。この化学処理スメクタイトの組成はAl:4.53wt%、Si:40.7wt%、Mg:0.72wt%、Fe:1.30wt%、Na<0.2wt%であり、Al/Si=0.116[mol/mol]であった。

(比3-2) 予備重合

上記化学処理で得られた化学処理スメクタイト20gを用いた以外は実施例3-2と同様に予備重合を行い、乾燥予備重合触媒63.6gを得た。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は2.18であった。この触媒の嵩密度は、0.51g/cc、流れ性は8φであった。

(比3-3) 予備重合の副生成物の分析

この予備重合における反応溶媒中の副生成物を実施例1-3と同様の方法で分析した。その結果C4-アルキルベンゼン生成量はすべての異性体を合計して38mg生成しており、予備重合における副生成物が実施例3、4より多かった。

(比3-4) エチレン-プロピレン共重合

実施例1-4と同様の方法でエチレン-プロピレン共重合を行った。得られたポリマーのエチレン含量は1.6wt%、MFRは4.1dg/分であった。この触媒の、予備重合ポリマーを除いた重量当たりの活性は10100(gポリマー/g触媒)であった。実施例1-4と比較例1-3の結果を表1、2にまとめて示す。

【0073】

【発明の効果】本発明の方法によれば、予備重合時の副生成物量が少なく、粉体性状の良好で、高活性なポリオレフィン重合触媒を製造可能となる。

【表1】

	存在させた陽イオン種	Al/Si	予備重合倍率	C4-アルキルベンゼン量 [mg]	触媒BD	触媒の流れ性
実施例1	Li	0.240	2.00	252	0.42	10φ
実施例2	Zn	0.226	1.73	263	0.45	16φ
比較例1	Mg	0.219	0.57	8568	0.39	>20φ
比較例2	なし	0.138	1.43	1289	0.27	20φ

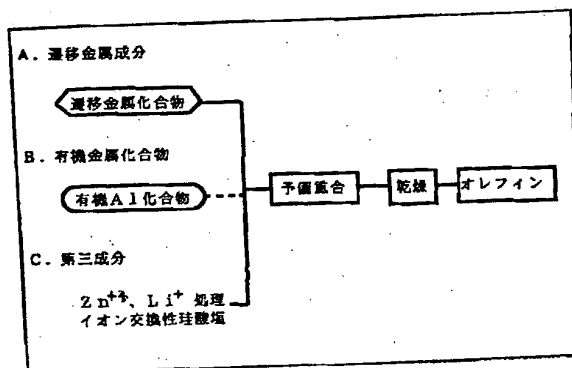
【表2】

	存在させた陽イオン種	Al/Si	予備重合倍率	C4-アルキルベンゼン量 [mg]
実施例3	Zn	0.087	2.18	9
実施例4	Zn	0.210	1.94	9
比較例4	なし	0.116	2.18	38

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の理解をたすけるためのフローチャート

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
 AC04A AC05A AC06A AC07A
 AC09A AC10A AC24A AC25A
 AC28A AC31A AC33A AC34A
 AC35A AC36A AC39A AC41A
 AC42A AC44A AC45A AC46A
 AC47A AC48A AC49A BA01A
 BA01B BB01A BB01B BC15B
 BC16B BC17B BC19B BC29B
 CA02C CA13C CA14C CA15C
 CA18C CA22C CA30C CA35C
 CA37C CA38C CA44C CA47C
 CA49C CA54C CB00C CB15C
 CB22C CB24C CB32C CB33C
 CB54C CB55C CB69C CB70C
 CB74C CB87C CB89C CB95C
 DA01 DA02 DA03 DA04 DA05
 DA06 DB08A DB08B DB08C
 EA01 EB02 EB04 EB05 EB07
 EB09 EC01 EC02 FA01 FA02
 FA04 GB01